

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-316715

(43)Date of publication of application : 02.12.1998

(51)Int.Cl.

C08F 8/08

C08F 36/08

(21)Application number : 09-144548

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 20.05.1997

(72)Inventor : MIHARA MAKOTO
SHIHO KOUJI

(54) AQUEOUS DISPERSION OF EPOXY-MODIFIED POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an aqueous epoxy-modified polymer dispersion in which the polymer can contain epoxy groups in a high concentration, and the epoxy groups are distributed on the surfaces of polymer particles by treating with an oxidizing agent an aqueous dispersion of a polymer containing an isoprene polymer in which a specified percentage of the isoprene units are bonded through trans-1,4 bonds.

SOLUTION: The polymer to be epoxidized is one containing an isoprene polymer in which 1-100%, particularly desirably 50-100% of the isoprene units are bonded through trans-1,4 bonds. The remaining isoprene units are bonded through cis-1,4 bonds, 1,2-bonds or 3,4-bonds. The trans-isoprene polymer is a homopolymer of isoprene or a copolymer of isoprene with another monomer. The total content of the isoprene units is desirably 20-100 wt.%. The aqueous dispersion of the epoxy-modified polymer is obtained by reacting an aqueous dispersion prepared by dispersing a trans-isoprene polymer in an aqueous medium with an epoxidizing agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-316715

(43) 公開日 平成10年(1998)12月2日

(51) Int.Cl.⁹

C 0 8 F 8/08
36/08

識別記号

F I

C 0 8 F 8/08
36/08

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-144548

(22) 出願日 平成9年(1997)5月20日

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 三原 誠

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 志保 浩司

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 福沢 俊明

(54) 【発明の名称】 エポキシ変性重合体の水性分散液

(57) 【要約】

【課題】 高濃度のエポキシ基を含有することができ、かつエポキシ基が重合体粒子表面に特異的に分布しており、分散液としての機械的安定性および塗膜の接着性に優れた、エポキシ変性イソプレン系重合体を主成分とする重合体の水性分散液を提供する。

【解決手段】 重合体中のイソプレン単位がトランス-1, 4結合により結合しているイソプレン系重合体を主成分とする重合体の水性分散液を酸化剤により処理することによって、重合体粒子表面をエポキシ化したエポキシ変性重合体の水性分散液。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合体中のイソブレン単位の1～100%がトランス-1, 4結合により結合しているイソブレン系重合体を含有する重合体の水性分散液を酸化剤により処理することによって、重合体粒子表面をエポキシ化したエポキシ変性重合体の水性分散液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なエポキシ変性重合体の水性分散液に関し、詳しくは分散液としての機械的安定性および塗膜の接着性に優れた、トランス-1, 4-ポリイソブレンを含有するエポキシ変性重合体の水性分散液に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、重合体の機械的特性や接着性を改良するために、重合体に官能基としてエポキシ基を導入して変性することが行われているが、このようなエポキシ変性重合体は、その殆どがグリシジル基を有する単量体を共重合することにより製造して広く実用に供されてきた。このようなエポキシ変性重合体を塗料、接着剤等に使用する場合、揮発性の有機溶剤の溶液として実用に供されることが多く行われてきたが、公害、有機溶剤中毒等の問題のため、製品の最終用途に有機溶剤を使用するのは好ましくなく、エポキシ変性重合体を水性ラテックス等の水性分散液として使用することが注目されている。従来のエポキシ変性重合体の水性ラテックスは、その殆どが、グリシジル基を有する単量体と他の単量体とを水系媒体中で乳化重合するか、あるいはグリシジル基を有する単量体の共重合体を水系媒体中に再乳化する方法や、不飽和重合体の有機溶剤溶液を酸化剤で処理して該重合体中の不飽和結合をエポキシ化したのち水性媒体中に再乳化する方法により調製されてきた。しかしながら、これらの方法はいずれも、エポキシ基を重合体粒子表面に特異的に分布させることが困難である。またグリシジル基を有する単量体を重合させる場合、エポキシ基は開環しやすいことから、エポキシ価の高い共重合体の合成が困難であるとともに、重合安定性が悪くグリシジル基を有する単量体の使用量も制約される。したがって、従来のエポキシ変性重合体の水性ラテックスでは、何れの場合も所望の物性発現には至っていない。そこで、エポキシ変性重合体の水性ラテックスにおいて、重合体粒子表面にエポキシ基を局在化させることにより、重合体粒子表面に反応性官能基を有する成分の含有量を多くする技術の開発が望まれていた。また、ポリイソブレンを有機溶剤溶液としてエポキシ化する場合、シス体では容易にエポキシ化できるものの、トランス体についてはゲル化しやすいため、エポキシ化が困難であり、トランス-1, 4-ポリイソブレンを効率的にエポキシ化する方法の開発が望まれていた。一方、天然ゴムあるいは合成シス-1, 4-ポリイソブレンのラテックスをエ

ポキシ化する方法が、英国特許第2113692号明細書に開示されている。しかしながら、これらのエポキシ変性ポリイソブレンラテックスは、機械的安定性および塗膜の接着性の面で満足できず、また塗膜の機械的強度も不十分である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、高濃度のエポキシ基を含有することができ、かつエポキシ基が重合体粒子表面に特異的に分布しており、分散液としての機械的安定性および塗膜の接着性に優れた、エポキシ変性イソブレン系重合体を含有する重合体の水性分散液を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、重合体中のイソブレン単位の1～100%がトランス-1, 4結合により結合しているイソブレン系重合体を含有する重合体の水性分散液を酸化剤により処理することによって、重合体粒子表面をエポキシ化したエポキシ変性重合体の水性分散液、からなる。

【0005】以下、本発明を詳細に説明する。本発明においてエポキシ化される重合体は、重合体中のイソブレン単位の1～100%、好ましくは10～100%、さらに好ましくは30～100%、特に好ましくは50～100%がトランス-1, 4結合により結合しているイソブレン系重合体（以下、「トランス-イソブレン系重合体」という。）を含有するものである。この場合、トランス-イソブレン系重合体中の残りのイソブレン単位は、シス-1, 4-結合、1, 2-結合あるいは3, 4-結合により結合している。トランス-イソブレン系重合体は、イソブレンの単独重合体またはイソブレンと他の単量体との共重合体であることができる。該イソブレンと他の単量体との共重合体は、ランダム共重合体でもブロック共重合体でもよい。

【0006】前記他の単量体としては、例えば、ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、ビベリレン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン、1-フェニル-1, 3-ブタジエン、クロロブレン等の共役ジエン化合物；スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-第3級ブチルスチレン、*o*-メトキシスチレン、*m*-メトキシスチレン、*p*-メトキシスチレン、ジビニルベンゼン、1, 1-ジフェニルスチレン等のビニル芳香族化合物；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸*n*-プロピル、（メタ）アクリル酸*i*-プロピル、（メタ）アクリル酸*n*-ブチル、（メタ）アクリル酸*i*-ブチル、（メタ）アクリル酸*sec*-ブチル、（メタ）アクリル酸*tert*-ブチル、（メタ）アクリル酸ラウリル、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸エチル等の不飽和モノカルボン酸エステル類；

2, 2, 2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、3, 3, 3, 2, 2-ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、4, 4, 4, 3, 3, 2, 2-ヘプタフルオロブチル(メタ)アクリレート等のフルオロアルキル(メタ)アクリレート類；3-(トリメチルシロキサニルジメチルシリル)プロピル(メタ)アクリレート、3-[トリス(トリメチルシロキサニル)シリル]プロピル(メタ)アクリレート、ジ-〔3-(メタ)アクリロイルプロピル〕ジメチルシリルエーテル等の(メタ)アクリロイル基含有シロキサニル化合物；エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサジオール等のアルキレングリコールのモノ-またはジ-(メタ)アクリレート類；2-メトキシエチレン(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、3-メトキシプロピル(メタ)アクリレート、3-エトキシプロピル(メタ)アクリレート等のアルコキアルキル(メタ)アクリレート類；2-シアノエチル(メタ)アクリレート、3-シアノプロピル(メタ)アクリレート等のシアノアルキル(メタ)アクリレート類；グリセリン、1, 2, 4-ブタントリオール、ペンタエリストール、トリメチロールアルカン(アルカンの炭素数は、例えば、1~3)等の3価以上の多価アルコールのジ-、トリ-またはテトラ(メタ)アクリレート等のオリゴ(メタ)アクリレート類；(メタ)アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、シアン化ビニリデン等のシアン化ビニル化合物；(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、N, N'-エチレンビス(メタ)アクリルアミド等の不飽和アミド類；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類；クロトン酸2-ヒドロキシエチル、クロトン酸2-ヒドロキシプロピル、ケイ皮酸2-ヒドロキシエチル、ケイ皮酸2-ヒドロキシプロピル等の不飽和モノカルボン酸のヒドロキシアルキルエステル類；(メタ)アリルアルコール等の不飽和アルコール類；(メタ)アクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸等の不飽和モノカルボン酸類；(無水)マレイン酸、フマル酸、(無水)イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和ポリカルボン酸(無水物)類；前記不飽和ポリカルボン酸のモノ-またはジエステル類；(メタ)アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有不飽和化合物のほか、塩化ビニル、酢酸ビニル、イソブレンスルホン酸ナトリウム、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン等を挙げることができる。これらのビニル化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0007】トランス-イソブレン系重合体におけるイソブレン単位の合計含有率は、通常、10~100重量

％、好ましくは20~100重量％、さらに好ましくは30~100重量％である。トランス-イソブレン系重合体の重量平均分子量は、好ましくは1,000~5,000,000、特に好ましくは5,000~500,000である。

【0008】本発明においてエポキシ化されるトランス-イソブレン系重合体の水性分散液は、例えば、原料単量体を、炭化水素溶媒中フリーデルクラフツ触媒による重合法、極性溶媒中アニオン触媒による重合法等により重合したのち、得られた重合体を水性媒体中に再乳化することにより製造することができるが、その他にも、原料単量体を、ラジカル重合開始剤を用い水性媒体中で、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法等により重合することによっても直接製造することができる。また、トランス-イソブレン系重合体あるいはその水性分散液が市販されている場合は、それらを使用することもできる。

【0009】本発明におけるエポキシ変性重合体の水性分散液は、トランス-イソブレン系重合体を、場合により他の不飽和重合体とともに、水性媒体中に分散した水性分散液を、ハイドロパーオキサイド類、過酸類等のエポキシ化剤と反応させることにより得ることができる。エポキシ化に使用されるハイドロパーオキサイド類としては、例えば、過酸化水素、*m*-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等を挙げることができる。また過酸類としては、例えば、過辛酸、過酢酸、過安息香酸、トリフルオロ過酢酸等を挙げることができる。エポキシ化反応に際しては、必要に応じて触媒を用いることができる。エポキシ化剤と触媒との組み合わせとしては、例えば、ハイドロパーオキサイド類の場合、過酸化水素とタングステン酸および苛性ソーダの混合物とからなる系、過酸化水素と有機酸とからなる系、*m*-ブチルハイドロパーオキサイドとモリブデンヘキサカルボニルとからなる系等を挙げることができる。また過酸類の場合は、炭酸ソーダ等のアルカリや硫酸等の酸を触媒とする系等を挙げることができる。エポキシ化剤の使用量は特に限定されるものではなく、最適使用量は、エポキシ化される重合体やエポキシ化剤の種類あるいは所望のエポキシ化度等の諸要因に応じて変わる。エポキシ化反応時の重合体の水性分散液の固形分含量は、通常、1~60重量％、好ましくは5~50重量％である。また、エポキシ化反応の温度や時間は、用いるエポキシ化剤の反応性によって変わり、例えば過酢酸の場合、反応温度は0~70℃が好ましく、0℃以下では反応が遅くなり、70℃を越えると過酢酸の分解が起こるおそれがある。

【0010】エポキシ化反応に際しては、エポキシ化される重合体やエポキシ変性重合体の分散安定性を高めるために分散安定剤を使用することが好ましい。このような分散安定剤としては、例えば、オレイン酸ナトリウム等の高級脂肪酸塩類；ドデシル硫酸ナトリウム等のアル

10

20

30

40

50

キル硫酸塩類；ステアシルスルホン酸ナトリウム等のアルキルスルホン酸塩類；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルアリールスルホン酸塩類；スルホコハク酸ジオクチルナトリウム等のスルホコハク酸エステル塩類等のアニオン界面活性剤；ポリオキシエチレンモノアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンモノアルキルフェニルエーテル類；ポリオキシエチレンジアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンモノ（アルキルカルボニルエステル）類；N，N-ジ（アルカノール）アルカンアミド類；ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、蔗糖脂肪酸エステル等の多価アルコール脂肪酸エステル類；脂肪酸多価アルコールポリオキシエチレンエーテル類の如きノニオン界面活性剤；ドデシルアンモニウムクロライド等の高級アルキルアンモニウム塩類；ドデシルピリジニウムクロライド等の第四級N-アルキルピリジニウム塩類；ドデシルピコリニウムクロライド等の第四級N-アルキルピコリニウム塩類；セチルトリメチルアンモニウムブロマイド等の第四級アルキルアンモニウム塩類；第四級アルキルイミダゾリウム塩類；第四級 20 ポリオキシエチレンアルキルジ（アンモニウム塩）類；*

160000 × [エポキシ変性重合体の重量 (g)]

エポキシ当量＝

[臭化水素酸の滴定量 (ml)] × [臭化水素酸のファクター]

本発明におけるエポキシ変性重合体のエポキシ当量は、通常、120～2000、好ましくは150～1800である。エポキシ当量が120未満では、エポキシ化反応時の重合体の分散安定性が低下して、凝集するおそれがあり、また2000を越えると、水性分散液としての機械的安定性及び塗膜の接着性が低下する傾向がある。また、本発明におけるエポキシ変性重合体のガラス転移温度（T_g）は、好ましくは-90～+90℃、さらに好ましくは-70～+70℃である。T_gが前記範囲内にあることにより、塗膜の接着性が特に優れた水性分散液を得ることができる。このようにして得られるエポキシ変性重合体の水性分散液は、その重合体粒子表面が特異的にエポキシ化されるとともに、高いエポキシ価を有することができ、例えば塗料や接着剤として優れた物性を示しうるものである。

【0012】本発明のエポキシ変性重合体の水性分散液には、エポキシ化反応前あるいはエポキシ化反応後に、必要に応じて種々の添加剤を配合することができる。このような添加剤としては、例えば、ブタジエン系ゴム、天然ゴム、エチレン-プロピレン系ゴム、アクリルゴム等のゴム状重合体；スチレン-ブタジエン系ブロック共重合体、スチレン-イソプレン系ブロック共重合体等の熱可塑性エラストマー；熱可塑性樹脂；熱硬化性樹脂；タルク、ガラス繊維、炭酸カルシウム等の無機充填剤；ポリスチレン粒子等の有機充填剤；帯電防止剤；老化防止剤；紫外線吸収剤；顔料、染料等の着色剤；抗菌・防

* 第四級アルコキシプロピルアンモニウム塩類；アルキルプロピレンジアミンの有機酸塩または無機酸塩類等のカチオン界面活性剤；アルキルアミンオキサイド類；アルキルグリシン類；アルキルアラニン類；アルキルベタイン類；アルキルイミダゾリン類等の両性イオン界面活性剤；カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース誘導体類；ポリビニルピロリドン；ポリビニルアルコール；ポリカルボン酸ソーダ；ポリアクリル酸等の界面活性重合体等を挙げることができる。これらの分散安定剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。分散安定剤の使用量は、エポキシ化される重合体の水性分散液100重量部あたり、通常、0～20重量部、好ましくは0.05～15重量部、さらに好ましくは0.1～10重量部である。分散安定剤の使用量が20重量部を越えると、エポキシ化反応が阻害されるおそれがある。

【0011】本発明におけるエポキシ変性重合体のエポキシ当量は、臭化水素酸で滴定して、次式により算出することができる。

かび剤；難燃剤等を挙げることができる。これらの添加剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。前記添加剤を配合する際には、配合後の分散性を良くするために、水性媒体中に分散した状態で配合することが好ましい。本発明のエポキシ変性重合体の水性分散液は、特に塗料、接着剤として極めて好適に使用することができるほか、紙含浸剤、繊維処理剤、シーラント、紙塗工用バインダー、トナー、トナー用バインダー、インクジェットインキ用バインダー、樹脂改質剤、電極等の電池部材用バインダー等としても有用である。

【0013】

【発明の実施の形態】以下に、実施例をあげて本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。

【実施例】

実施例1

トランス-1，4-ポリイソプレン（商品名：TR-301、クラレ（株）製）500gを、トルエン2500gと酢酸エチル200gの混合溶媒に溶解させたのち、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム3g、およびポリオキシエチレンニルフェニルエーテルリン酸エステルナトリウム塩（ポリオキシエチレンの平均重合度10）2.5gを添加して溶解させた。その後、得られた溶液と水を重量比で2：1の割合で混合し、この混合液をデイスパーミルに移して再乳化させたのち、トルエンと酢酸エチルを蒸発除去して、固形分含量50.2重量%のラテックスを調製した。次いで、前記ラテックス2

00g、酢酸5g、35重量%過酸化水素水71g、および水154gを、60℃で9時間攪拌してエポキシ化反応を行い、エポキシ変性重合体のラテックスを得た。得られたエポキシ変性重合体のエポキシ当量は500、Tgは-60℃であった。また、このラテックスの機械的安定性（常温）および機械的安定性（70℃）をJIS-K6381に準拠して評価したところ、それぞれ1800秒以上および1600秒であり、ともに優れていた。さらに、このラテックスから形成した塗膜の接着性を、JIS-K5400に準拠し、試験板としてポリエチレンテレフタレートを用い、塗膜に入れる切り傷を60度で交わるように変更して評価したところ、10点であり良好であった。

【0014】実施例2

酢酸5gに代えてギ酸6gを用いた以外は、実施例1と同様にして、ラテックスの調製、エポキシ化反応および評価を行なった。得られたエポキシ変性重合体のエポキシ当量は500、Tgは-60℃であった。また、このラテックスの機械的安定性（常温）および機械的安定性（70℃）は、それぞれ1800秒以上および1600秒であり、ともに優れていた。さらに、このラテックス

から形成した塗膜の接着性は、10点であり良好であった。

【0015】比較例1

トランス-1,4-ポリイソブレン（商品名：TR-301、クラレ（株）製）100gをクロロホルム900gに溶解させた溶液に、酢酸5g、35重量%過酸化水素水71g、および水154gを加え、60℃で9時間攪拌してエポキシ化反応を行ったのち、実施例1と同様にして評価を行なった。得られたエポキシ変性重合体のエポキシ当量は2500、Tgは-68℃であった。また、このラテックスの機械的安定性（常温）および機械的安定性（70℃）は、それぞれ300秒以上および100秒であった。さらに、このラテックスから形成した塗膜の接着性は、4点であった。

【0016】

【発明の効果】本発明のエポキシ変性重合体の水性分散液は、高濃度のエポキシ基を含有することができ、かつエポキシ基が重合体粒子表面に特異的に分布しており、分散液としての機械的安定性および塗膜の接着性に優れている。